

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   5 月 2 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 5 2 7 1 1  
Application Number:  
ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 5 2 7 1 1 ]

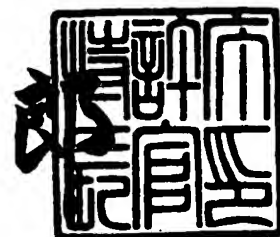
願      人            東京応化工業株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年   7 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一



## 認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-152711 |
| 受付番号    | 50300895172    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 田丸 三喜男 9079    |
| 作成日     | 平成15年 6月 5日    |

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

|          |                    |
|----------|--------------------|
| 【識別番号】   | 000220239          |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| 【氏名又は名称】 | 東京応化工業株式会社         |

## 【代理人】

申請人

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 【識別番号】   | 100106909             |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル |
| 【氏名又は名称】 | 棚井 澄雄                 |

## 【代理人】

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| 【識別番号】   | 100064908                         |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 志賀 正武                             |

## 【選任した代理人】

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| 【識別番号】   | 100101465                         |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 青山 正和                             |

## 【選任した代理人】

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| 【識別番号】   | 100094400                         |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 鈴木 三義                             |

## 【選任した代理人】

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| 【識別番号】   | 100106057                         |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 柳井 則子                             |

次頁無

特願 2003-152711

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社

【書類名】 特許願

【整理番号】 J12462B1

【提出日】 平成15年 5月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明の名称】 シリカ系有機被膜とその製造方法、および該有機被膜を備えた基材

【請求項の数】 28

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 渋谷 達彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 藤井 恭

【特許出願人】

    【識別番号】 000220239

    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100106909

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

    【識別番号】 100064908

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-204625

【出願日】 平成14年 7月12日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

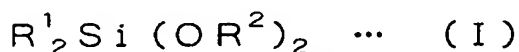
【発明の名称】 シリカ系有機被膜とその製造方法、および該有機被膜を備えた基材

【特許請求の範囲】

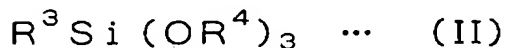
【請求項 1】 下記一般式 (I) で表される化合物および下記一般式 (II) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成する工程と、

該塗膜を酸素濃度 1000 ppm 以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成する工程とを含むことを特徴とするシリカ系有機被膜の製造方法。

【化 1】



(式中、 $R^1$  は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$  は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

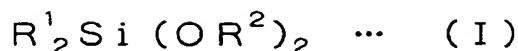


(式中、 $R^3$  は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$  は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

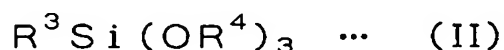
【請求項 2】 下記一般式 (I) で表される化合物および一般式 (II) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物と、下記一般式 (III) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 2 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成する工程と、

該塗膜を酸素濃度 1000 ppm 以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成する工程とを含むことを特徴とするシリカ系有機被膜の製造方法。

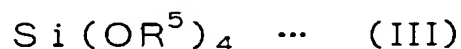
## 【化2】



(式中、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【請求項3】前記第1のアルコキシシラン化合物と前記第2のアルコキシシラン化合物とのモル比が、第1のアルコキシシラン化合物：第2のアルコキシシラン化合物＝1：2～4：1であることを特徴とする請求項2記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項4】前記被膜中の炭素含有量が6～18原子量％であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項5】前記被膜について赤外線吸収スペクトルを測定して得られたスペクトルにおける、 $Si-O-Si$ に対応するピーク面積に対する、 $SiR^1$ のピーク面積および $SiR^3$ のピーク面積の合計の比として表される有機基含有比が0.01以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項6】前記被膜の、濃度0.5質量％のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが60オングストローム／分以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項7】前記焼成を行う際の焼成温度が600℃以上750℃以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項8】使用するアルコキシシラン化合物の合計量の1モル当たり2～

10モルの水を加えて前記加水分解処理を行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項9】前記反応生成物がシロキサンオリゴマーであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項10】前記シロキサンオリゴマーの質量平均分子量が1000～4000の範囲内であることを特徴とする請求項9記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項11】前記第1のアルコキシシラン化合物として前記R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>がメチル基である化合物を用いることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項12】前記塗布液の固形分を除いた溶媒中における水分含有量が1～30質量%であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項13】前記焼成を不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項14】前記不活性ガスが窒素ガスであることを特徴とする請求項13記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項15】前記塗膜を形成した後、該塗膜を50～100℃で30～90秒間加熱する第1の乾燥工程と、該第1の乾燥工程の後、130～170℃で30～90秒間加熱する第2の乾燥工程と、該第2の乾燥工程の後、190～220℃で30～90秒間加熱する第3の乾燥工程を行った後、前記焼成を行うことを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項16】請求項1～15のいずれかに記載の製造方法で得られるシリカ系有機被膜。

【請求項17】ポリオルガノシロキサンを含有する被膜であって、濃度0.5質量%のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが60オングストローム/分以下であることを特徴とするシリカ系有機被膜。

【請求項18】前記被膜について赤外線吸収スペクトルを測定して得られ



たスペクトルにおける、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に対応するピーク面積に対する、 $\text{SiR}^1$ のピーク面積および $\text{SiR}^3$ のピーク面積の合計の比として表される有機基含有比が0.01以上であることを特徴とする請求項17記載のシリカ系有機被膜。

【請求項19】 炭素含有量が6～18原子量%であることを特徴とする請求項17または18のいずれかに記載のシリカ系有機被膜。

【請求項20】 基板上に、耐熱温度が600℃以上の第1の配線パターンが設けられており、該第1の配線パターンが請求項16～19のいずれかに記載のシリカ系有機被膜で覆われていることを特徴とする基材。

【請求項21】 前記第1の配線パターンが多結晶シリコンを含有することを特徴とする請求項20記載の基材。

【請求項22】 前記第1の配線パターンと前記シリカ系有機被膜との間に、化学気相法により形成された中間層が形成されていることを特徴とする請求項20記載の基材。

【請求項23】 前記中間層における配線間距離の最小値が0.25  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項22記載の基材。

【請求項24】 前記中間層が窒化ケイ素を含有することを特徴とする請求項22または23記載の基材。

【請求項25】 前記シリカ系有機被膜および前記中間層を貫通するコンタクトホールが設けられ、該コンタクトホール内に導電性材料が充填されていることを特徴とする請求項22～24のいずれかに記載の基材。

【請求項26】 前記導電性材料がタングステンを含有することを特徴とする請求項25記載の基材。

【請求項27】 前記シリカ系有機被膜よりも上層に、耐熱温度が400～500℃の第2の配線パターンが設けられていることを特徴とする請求項20～26のいずれかに記載の基材。

【請求項28】 前記第2の配線パターンがアルミニウムを含有することを特徴とする請求項27記載の基材。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はポリオルガノシロキサンを含有するシリカ系有機被膜とその製造方法、および該シリカ系有機被膜を備えた基材に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、半導体素子や液晶素子の基材製造において、平坦化膜、層間絶縁膜、パッシベーション膜等として、SOG (spin-on-glass) が知られている。SOGとは、一般的に、ケイ素化合物を有機溶剤に溶解した溶液（以下SOG溶液ということもある）、およびこのSOG溶液を塗布して加熱処理することによって形成された $\text{SiO}_2$ を主成分とする膜（以下SOG被膜ということもある）の総称として用いられる。

## 【0003】

化学気相成長法（以下、CVD法ということもある）により形成されるシリカ系被膜は、配線パターンに対してコンフォーマルに形成されるので、膜形成後に、その表面を平坦にするためには $950\sim 1100^\circ\text{C}$ 程度の高温でリフローさせる必要がある。これに対して、SOG被膜は、塗布液を塗布して、前記リフロー温度よりも低い温度で焼成することによって表面が平坦な被膜を形成することができ、その被膜表面の平坦性も優れている。

SOG被膜には、メチル基などの有機基Rがケイ素原子に結合した $\text{R-Si}$ 基を有するオルガノシロキサン単位を含む有機SOG被膜（例えば下記特許文献1）と、このような有機基を持たない、シロキサン単位および $\text{H-Si}$ 基を含むシロキサン単位のいずれか一方のみまたは両方からなる無機SOG被膜が知られている（例えば下記特許文献2, 3）。

## 【0004】

半導体素子や液晶素子の基材製造において、SOG被膜は、例えばアルミニウム配線などの耐熱温度が $400\sim 500^\circ\text{C}$ 程度の配線パターン上に設けられる層間絶縁膜等として用いられる場合（以下、低温プロセスという）と、例えば多結晶シリコンなど耐熱温度が $600^\circ\text{C}$ 以上の配線パターン上に設けられる層間絶縁

膜等として用いられる場合（以下、高温プロセスという）がある（下記特許文献4）。

#### 【0005】

そして、従来の有機 SOG 被膜は 600℃以上の加熱温度でその有機基が分解されてしまうことから、これまで高温プロセスでは用いられず、低温プロセスでのみ用いられていた。

一方、下記特許文献5，6等に記載されている無機 SOG 被膜は、低温プロセスおよび高温プロセスの両方に適用可能であった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特公平8-3074号公報

##### 【特許文献2】

特許第2739902号公報

##### 【特許文献3】

特許第3228714号公報

##### 【特許文献4】

特開平10-313002号公報、段落[0002]～[0007]

##### 【特許文献5】

特開平10-313002号公報

##### 【特許文献6】

特許第3228714号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年では半導体デバイスの微細化が一段と進み、ゲート長が0.18  $\mu\text{m}$ 以下のデバイスにおいては、PMDと呼ばれる金属配線パターンの上層に設ける絶縁膜を無機 SOG 被膜で形成することが難しくなっている。具体的には、無機 SOG 被膜は加熱焼成時にクラックが発生し易いという問題があるほか、無機 SOG 被膜を貫通してコンタクトホールを形成した後、コンタクトホール内をフッ化水素酸で洗浄すると、コンタクトホールの内壁をなす無機 SO

G被膜が基板に対して水平方向にエッチングされる、いわゆるサイドエッチングが生じるという問題があった。このようなサイドエッチングは、無機SOG被膜の底部、すなわち被膜の厚さ方向における基板側の部分で生じ易い。

#### 【0008】

特に、次世代デバイス用の基板にあっては、例えば、CVD法により形成された膜で覆われた状態で、配線間に幅（配線間距離）が $0.25\mu\text{m}$ 以下、深さ（段差）が $0.4\mu\text{m}$ 以上というような微細な凹部が形成されて部分がある。そして、このような基板上に形成されるSOG被膜には、かかる微小な配線間スペースをボイドの発生無く埋めることが要求されるほか、平坦化するために配線間の凹部を埋めたSOG被膜にサイドエッチングが生じると配線間が短絡してしまうので、フッ化水素酸に対するSOG被膜のエッチングレートをより小さくしてサイドエッチングを防止することが重要になってきている。

なお、従来の有機SOG被膜のフッ化水素酸によるエッチングレートは、100オングストローム／分より大きいものであった。また、上記した無機SOG被膜の同エッチングレートも同程度であった。

#### 【0009】

したがって、本発明の目的は、高温プロセスに適用されるSOG被膜として使用可能なシリカ系有機被膜およびその製造方法を提供することにある。また、好ましくは、シリカ系有機被膜におけるフッ化水素酸によるエッチングレートを低減させることができるシリカ系有機被膜の製造方法を提供することにある。また、フッ化水素酸によるエッチングレートが低減されたシリカ系有機被膜を提供することにある。

また本発明の他の目的は、かかる被膜を備えた基材を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

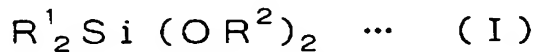
前記課題を解決するために本発明のシリカ系有機被膜の製造方法は、下記一般式（I）で表される化合物および下記一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上からなる第1のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理

物上に塗布して塗膜を形成する工程と、該塗膜を酸素濃度 1000 ppm 以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成する工程とを含むことを特徴とする。

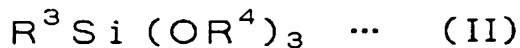
ここで、本明細書における「ppm」は特に断りのない限り質量基準である。

【0011】

【化3】



(式中、 $R^1$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



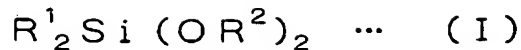
(式中、 $R^3$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

【0012】

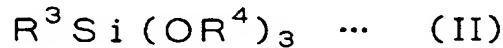
また前記課題は、下記一般式 (I) で表される化合物および一般式 (II) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物と、下記一般式 (III) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 2 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成する工程と、該塗膜を酸素濃度 1000 ppm 以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成する工程とを含むことを特徴とするシリカ系有機被膜の製造方法によっても解決できる。

【0013】

## 【化4】



(式中、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

## 【0014】

前記課題を解決するために、本発明のシリカ系有機被膜は、ポリオルガノシロキサンからなる被膜であって、濃度0.5質量%のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが60オングストローム/分以下であることを特徴とする。

## 【0015】

前記課題を解決するために、本発明の基材は、基板上に、耐熱温度が600℃以上の第1の配線パターンが設けられており、該第1の配線パターンが本発明のシリカ系有機被膜で覆われていることを特徴とする。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

図1は、本発明に係る基材の一実施形態における主要部分の断面図であり、半導体デバイスの一部をなす多層構造を示している。本実施形態では、シリコンからなる基板1上に、多結晶シリコン（耐熱温度600℃以上）からなる第1の配線パターン2が設けられ、該第1の配線パターン2上に、窒化ケイ素（SiN）からなる中間層3が形成され、その上に本発明に係るシリカ系有機被膜5が形成されている。中間層3はCVD法によって形成されている。

本実施形態においては、基板1、第1の配線パターン2、および中間層3から

なる積層体が被処理物 15 である。

#### 【0017】

本実施形態において、基板 1 内には不純物拡散層 4 が形成されている。また、シリカ系有機被膜 5 上には P-TEOS 膜（テトラエチルオキシシランと酸素の反応を用いてプラズマ CVD 法により形成された SiO<sub>2</sub> 膜）7 が積層されており、この P-TEOS 膜 7 およびシリカ系有機被膜 5 を貫通して基板 1 の不純物拡散層 4 に達するコンタクトホール 8 が形成されている。そして、コンタクトホール 8 の内壁および P-TEOS 膜 7 の上面を覆うように TiN 膜 9 が形成されるとともに、コンタクトホール 8 内には導電性材料であるタングステンが充填されて W-プラグ 10 が形成されており、その上にアルミニウム（耐熱温度 400～500℃）からなる第 2 の配線パターン 11 が形成されている。

#### 【0018】

シリカ系有機被膜 5 は以下のようにして形成することができる。

##### [塗布液の調製]

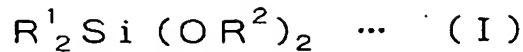
まず、下記塗布液（1）または塗布液（2）を調製する。

塗布液（1）：下記一般式（I）で表される化合物および下記一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液。

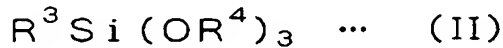
塗布液（2）：下記一般式（I）で表される化合物および一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物と、下記一般式（III）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 2 のアルコキシシラン化合物とを併用し、これらのアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液。

#### 【0019】

## 【化5】



(式中、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

## 【0020】

塗布液の調製に使用するアルコキシシラン化合物の組成は、焼成工程後に得られるシリカ系有機被膜5中の炭素含有量が、6～18原子量%、好ましくは10～14原子量%の範囲内となるように設定することが好ましい。

本明細書におけるシリカ系有機被膜中の炭素含有量の値は、下記数式(1)により算出される値であり、原料組成によって決まる。

シリカ系有機被膜中の炭素含有量が少ないほどクラックが生じやすくなったり、フッ化水素酸によるエッチングレートが大きくなる。一方、炭素含有量が多すぎると隣接する上下層との密着性が不足するおそれがある。炭素含有量を上記の範囲内に設定すれば、クラックが生じ難く、ボイドの発生無く微細な凹部を埋め込むことができるとともに、隣接する上下層との密着性およびドライエッチング時の加工性に優れ、 $O_2$ アッシング時のダメージが小さくなるので好ましい。

## 【0021】



【数 1】

$$\frac{12 \times [2x(R^1 \text{の炭素数}) + y(R^3 \text{の炭素数})]}{xM_1 + yM_2 + zM_3} \times 100$$

... (1)

 $M_1: R^1_2SiO_{2/2}$  の分子量

 $M_2: R^3SiO_{3/2}$  の分子量

 $M_3: SiO_2$  の分子量

数式 (1) において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は、それぞれ一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物の仕込み時のモル比に対応する。

なお、 $R^1_2SiO_{2/2}$  は一般式 (I) で表されるアルコキシシラン化合物から形成されるシロキサン単位である。

同様に  $R^3SiO_{3/2}$  は一般式 (II) で表されるアルコキシシラン化合物から、 $SiO_2$  は一般式 (III) で表されるアルコキシシラン化合物からそれぞれ形成されるシロキサン単位である。

## 【0022】

塗布液 (1) を調製するには、まず、前記第 1 のアルコキシシラン化合物を有機溶剤に溶解させてアルコキシシラン化合物溶液を得る。

一般式 (I) で表される化合物の好ましい例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシランが挙げられる。より好ましいのはジアルキルジアルコキシシランである。

特に、 $R^1$  がメチル基である化合物は、安価で入手しやすく、形成される被膜の緻密性が高いのでより好ましい。

## 【0023】

一般式 (II) で表される化合物の好ましい例としては、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン；モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシランが挙げられる。より好ましいのはモノアルキルトリアルコキシシランである。

特に、 $R^3$  がメチル基である化合物は、安価で入手しやすく、形成される被膜の緻密性が高いのでより好ましい。

#### 【0024】

塗布液 (1) を調製する際に、第 1 のアルコキシシラン化合物は、シリカ系有機被膜が形成可能な範囲で、好ましくは、そのシリカ系有機被膜中の炭素含有量が 6 ~ 18 原子量% となる範囲で、1 種または 2 種以上を適宜選択することができる。

中でも一般式 (II) で表される化合物だけを用いると、後述の加水分解処理工程によりラダー型の反応生成物（加水分解縮合物）が得られ易く、このラダー型の反応生成物は緻密な膜を形成するためより好ましい。この場合、モノメチルトリエトキシシランのみを用いると、形成されるシリカ系有機被膜中の炭素含有量は次式より 17.9 原子量% となる。

$$C / [(CH_3)SiO_3 / 2] \times 100$$

この炭素含有量を算出するための式において、C は「C の分子量」の略記であり、 $(CH_3)SiO_3 / 2$  は「 $(CH_3)SiO_3 / 2$  の分子量」の略記である（以下、同様に略記する）。

#### 【0025】

一方、塗布液 (2) を調製するには、第 1 のアルコキシシラン化合物と前記第 2 のアルコキシシラン化合物とを混合した後、その混合物を加水分解する方法と、第 1 のアルコキシシラン化合物および前記第 2 のアルコキシシラン化合物をそれぞれ別個に加水分解した後に、両者を混合する方法とがある。本発明ではいず

れの方法でもよいが、混合後に加水分解をする前者の方法が、製造工程が少なくて効率が良いし、また得られるシリカ系有機被膜の均一性が高く好ましい。ここでは、混合後に加水分解を行う方法について説明する。

まず、前記第1のアルコキシシラン化合物と前記第2のアルコキシシラン化合物とを有機溶剤に溶解させてアルコキシシラン化合物溶液を得る。第1のアルコキシシラン化合物と第2のアルコキシシラン化合物は、これらを予め混合した混合物を有機溶剤に投入してもよく、別々に投入して有機溶剤中で混合してもよい。

一般式 (III) で表される化合物の好ましい例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシランが挙げられる。

このように一般式 (III) で表される化合物を併用すれば、シリカ系有機被膜中の炭素含有量を調整し易く、これによりクラックの防止、フッ化水素酸によるエッチングレートを効果的に小さくすることができる。この点では、塗布液 (1) よりも塗布液 (2) の方が好ましい。

塗布液 (2) の調製に用いるアルコキシシラン化合物の実用上好ましい組み合わせは、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、およびジメチルジエトキシシランから選ばれる1種または2種以上と、テトラメトキシシランおよび／またはテトラエトキシシランとの組み合わせである。

#### 【0026】

塗布液 (2) を調製する際に、前記第1のアルコキシシラン化合物の配合量に対して、前記第2のアルコキシシラン化合物の配合量が、多すぎても少なすぎてもシリカ系有機被膜中の炭素含有量が適切な範囲を超えてしまう。したがって、塗布液 (2) の調製に用いる第1のアルコキシシラン化合物と第2のアルコキシシラン化合物とのモル比 (第1のアルコキシシラン化合物：第2のアルコキシシラン化合物) は1：2～4：1の範囲内が好ましく、より好ましくは1：1～3：1の範囲内である。

塗布液 (2) を調製する際に、一般式 (III) で表される化合物と、一般式 (I

I) で表される化合物との 2 種を用いるか、または一般式 (III) で表される化合物と、一般式 (I) で表される化合物と、一般式 (II) で表される化合物との 3 種を用いることが好ましい。

特に第 1 のアルコキシシラン化合物として一般式 (II) で表される化合物のみを用い、上記の範囲のモル比で第 2 のアルコキシシラン化合物 (一般式 (III) で表される化合物) と併用することが好ましい。

#### 【0027】

以下の説明は塗布液 (1) および (2) の両方に共通する。

有機溶剤としては、従来より一般的に使用されている有機溶剤が使用できる。具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール；メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネートのようなアルキルカルボン酸エステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような多価アルコール誘導体；酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノンのようなケトンなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、特に、一価アルコール、ケトン、グリコール系の多価アルコールおよび多価アルコール誘導体や、アルコキシカルボン酸エステルを用いると良好な塗布性が得られる。

有機溶剤の使用量は、塗布液の調製に用いられるアルコキシシラン化合物の 1 モルに対し、10～30 モル倍量の割合で用いるのが好ましい。

## 【0028】

前記アルコキシシラン化合物溶液には、任意成分として、例えば、塗布性を向上させる界面活性剤や、焼成時の脱水縮合を促進させる酸等を適宜含有させることができる。

## 【0029】

次いで、得られたアルコキシシラン化合物溶液に酸触媒および水を加えて加水分解処理することにより、生成したシラノールの脱水縮合を経て、反応生成物を含む塗布液を得る。アルコキシシラン化合物溶液に、水および酸触媒を別個に添加してもよく、添加する水の一部または全部と酸触媒とを混合してなる酸触媒水溶液を添加してもよい。

ここでの加水分解処理は、溶液中のアルコキシシラン化合物を完全に加水分解させてもよく、部分的に加水分解させてもよい。加水分解の程度、すなわち加水分解度は水の添加量により調整することができる。

水の添加量が少なすぎると加水分解度が低くなり、被膜形成時の脱ガスが多くなるので好ましくない。水の添加量が多すぎるとゲル化を起こしやすく保存安定性が悪くなるので好ましくない。したがって、塗布液の調製に使用するアルコキシシラン化合物の合計量 1 モルに対して、すなわち塗布液 (1) の場合は前記第 1 のアルコキシシラン化合物の 1 モルに対して、塗布液 (2) の場合は前記第 1 のアルコキシシラン化合物及び前記第 2 のアルコキシシラン化合物の合計量の 1 モルに対して、2～10 倍モル、より好ましくは 6～9 倍モルの割合の水を加えるのが望ましい。

## 【0030】

酸触媒としては、従来より一般的に使用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸が挙げられる。無機酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等が挙げられる。

酸触媒の添加量は、添加後のアルコキシシラン化合物溶液における酸の濃度が、1～1000 ppm、好ましくは、5～500 ppm の範囲内となるように設定することが好ましい。

## 【0031】

酸触媒および水は、アルコキシシラン化合物溶液を攪拌しながら徐々に添加することが好ましく、添加後、静置することによって加水分解反応が進む。該加水分解反応には5～100時間程度を要するが、アルコキシシラン化合物溶液を80℃を超えない温度で加熱しながら、酸触媒水溶液を滴下して反応させれば、加水分解の反応時間を短縮させることができる。

前記アルコキシシラン化合物が酸触媒の存在下で加水分解されるとアルコキシ基がシラノール基に変化し、同時に該シラノール基が分子間で脱水縮合を起こし、その結果、ケイ素原子に有機基が結合したシロキサン結合が生成する。このようなシロキサン結合は被膜形成能を有する。アルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒の存在下で加水分解処理して得られる反応生成物には、重合度が2～20程度のシロキサンオリゴマーが主に含まれる。アルコキシシラン化合物を加水分解処理して得られるシロキサンオリゴマーの質量平均分子量は1000～4000の範囲内であることが好ましく、より好ましい範囲は1500～3000である。該反応生成物の質量平均分子量が1000～4000の範囲内であれば、被膜の表面平坦性が良好であり、この範囲より大きいとゲル化しやすいし、小さいと被膜形成能に劣る。該アルコキシシラン化合物を加水分解処理して得られるシロキサンオリゴマーの質量平均分子量は加水分解反応に使用する水の添加量、反応時間、反応温度等によって制御することができる。

## 【0032】

このようにして得られる塗布液は、得ようとする被膜の膜厚を考慮して、有機溶剤で適宜希釈して用いることができる。希釈に用いる有機溶剤は、アルコキシシラン化合物溶液に用いる有機溶剤として前記に挙げたものを用いることができる。塗布液の固形分濃度は特に限定されないが、多すぎると塗布液の製造が困難となるし、少なすぎると所望の膜厚が得られないので、通常、 $\text{SiO}_2$ 換算で2～25質量%程度の範囲内で、塗布面の表面形状、塗布方法、得ようとする塗膜の厚さ等に応じて適宜設定するのが好ましい。

## 【0033】

また、該塗布液は、固形分を除く全溶媒中における水分含有量が1～30質量

%であることが好ましく、5～15質量%の水分を含有していることがより好ましい。塗布液における該水分含有量を上記の範囲内とすることにより、フッ化水素酸によるウェットエッチング耐性を効果的に向上させることができる。

塗布液中の該水分含有量を制御する方法は特に限定されないが、例えば、前記アルコキシシラン化合物溶液に水を加えて加水分解処理する際に、当該加水分解反応に必要な水の量に対して過剰量の水を添加しておき、反応終了後の塗布液中に上記好ましい範囲内の水分が残るように反応時間をコントロールして加水分解反応を終了させる方法がある。

または、前記アルコキシシラン化合物の加水分解処理を終えた溶液中から、一旦水分を除去した後、新たに水を添加する方法によって、前記塗布液における前記水分含有量を上記の好ましい範囲内とすることができる。

または、前記アルコキシシラン化合物の加水分解処理を終えた溶液に水を添加する方法によっても、前記塗布液における前記水分含有量を上記の好ましい範囲内とすることができる。

なお、塗布液における前記水分含有量、すなわち塗布液の固形分を除く溶媒中における水分含有量は、ガスクロマトグラフィによって測定することができる。

#### 【0034】

##### [シリカ系有機被膜の形成]

このようにして調製した塗布液を被処理物15上に塗布して塗膜を形成した後、該塗膜を焼成することにより、塗膜中でさらに脱水縮合反応が生じてポリオルガノシロキサンが形成され、シリカ系有機被膜5が得られる。

#### 【0035】

被処理物15上に塗布液を塗布する方法としては、例えば、スピンナー法、ロールコーター法、浸漬引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法など、既知の手法を適宜用いることができる。

#### 【0036】

被処理物15上に形成した塗膜を直ちに焼成することもできるが、焼成前に乾燥させて、塗膜中に含まれる有機溶剤の一部を除去した方が、塗膜表面の均一性が良くなるので好ましい。

乾燥温度は、塗膜中に含まれている有機溶剤の沸点以上の温度であればよいが、高すぎると表面が不均一になるので、220℃以下とすることが好ましい。

また、塗膜の乾燥は、50～100℃、好ましくは70～90℃で、30～90秒間、好ましくは50～70秒間加熱する第1の乾燥工程と、該第1の乾燥工程の後、130～170℃、好ましくは140～160℃で、30～90秒間、好ましくは50～70秒間加熱する第2の乾燥工程と、該第2の乾燥工程の後、190～220℃、好ましくは190～210℃で、30～90秒間、好ましくは50～70秒間加熱する第3の乾燥工程の3段階で行うことがより好ましい。このように3段階の乾燥工程を行うことにより、塗膜の表面の均一性をより向上させることができる。

#### 【0037】

塗膜の焼成は、酸素濃度が1000ppm以下、好ましくは100～1000ppm、より好ましくは100～500ppmの雰囲気中にて行う。

塗膜中には、ケイ素原子に結合している有機基が存在しており、この有機基は酸素濃度が1000ppmを超える雰囲気中で加熱されると600℃程度で分解してしまうが、酸素濃度を低減させた雰囲気中で加熱することにより、600℃を超える温度で焼成しても有機基の分解を抑えて被膜を形成することができる。また酸素濃度を低減させた状態で焼成することにより、驚くべきことに、空気中で焼成する場合に比べて焼成温度が同じでも、得られるシリカ系有機被膜5のフッ化水素酸に対する耐性が向上し、かつ雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスが小さく抑えられる。そして、これによりガスの揮散による膜収縮、それに伴うクラックの発生、シリカ系有機被膜5とその上に設けられる膜との密着性の低下等の現象を抑えることができる。

#### 【0038】

焼成条件は、加熱により塗膜中の有機溶剤が除去され、さらに脱水縮合反応が促進されて、オルガノシロキサン系の被膜が得られるように設定するのが好ましい。また、焼成後の被膜中の有機基含有比が0.01以上となる程度に、有機基を残存させることができるように設定することがより好ましい。焼成後の被膜中の有機基含有比は、焼成温度、焼成時間、および雰囲気中の酸素濃度によって変化



し得る。

焼成温度は、好ましくは 6 0 0 ~ 7 5 0 ℃ の範囲内で設定され、より好ましくは 6 5 0 ~ 7 5 0 ℃、さらに好ましくは 6 8 0 ~ 7 2 0 ℃ の範囲内で設定される。

焼成時間は、通常 1 0 ~ 6 0 分間の範囲内で好ましく設定され、より好ましくは 2 0 ~ 4 0 分間の範囲内で設定される。

焼成時の温度が高いほど、被膜の緻密性は高くなり、得られるシリカ系有機被膜 5 のフッ化水素酸に対する耐性がより向上するとともに、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスがより小さく抑えられる。ただし、焼成温度が 7 5 0 ℃ を超えると、酸素濃度が 1 0 0 0 p p m 以下に低減された雰囲気中での焼成であっても有機基の分解が生じ易くなる。そして、被膜中の有機基が分解すると、所望の特性を備えたシリカ系有機被膜が得られないので、焼成温度の上限は 7 5 0 ℃ 付近である。

#### 【 0 0 3 9 】

焼成時の雰囲気酸素濃度を低減させる方法として、不活性ガスで大気を十分に置換する方法を用いることができる。不活性ガスとしては、例えば窒素ガスが好適である。また、塗膜の温度が有機基の分解温度に達する前に、雰囲気中の酸素濃度が低減されていることが必要であるので、有機基が分解しない温度帯で不活性ガスによる雰囲気置換を行った後、焼成温度まで昇温することが好ましい。

焼成時雰囲気酸素濃度が低いほど、焼成時に分解される有機基の量が低減する。該酸素濃度は 0 p p m でもよいが、そのレベルを達成するには経済的に好ましくない。

#### 【 0 0 4 0 】

このようにして被処理物 1 5 上にシリカ系有機被膜 5 を形成した後、周知の手法により、P - T E O S 膜 7 の形成、コンタクトホール 8 の形成、コンタクトホール 8 内の洗浄、T i N 膜 9 の形成、W - プラグ 1 0 の形成、および第 2 の配線パターン 1 1 の形成を順に行うことにより、図 1 に示すような構造を有する基材が得られる。

コンタクトホール 9 内の洗浄には、一般に、濃度 0 . 1 ~ 0 . 5 質量% 程度の

フッ化水素酸が用いられる。

#### 【0041】

##### [シリカ系有機被膜]

このように、特定の酸素濃度条件下で、有機基の分解を抑えつつ焼成することにより、ポリオルガノシロキサンからなるシリカ系有機被膜5が得られる。該シリカ系有機被膜5中における有機基含有比は0.01以上であることが好ましく、より好ましくは0.02以上である。

図2は、シリカ系有機被膜5の赤外線吸収スペクトルの例を示したものである。

本明細書におけるシリカ系有機被膜の有機基含有比とは、この図に示すように、シリカ系有機被膜について赤外線吸収スペクトルを測定して得られたスペクトルにおける、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に対応するピーク面積（この図の例ではピーク $P_1$ の面積A）に対する、 $\text{SiR}^1$ のピーク面積および $\text{SiR}^3$ のピーク面積の合計（この図の例では、 $\text{SiCH}_3$ に対応するピーク $P_2$ の面積B）の比（ $B/A$ ）を算出して得られる値をいう。例えば $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に対応するピークは $1050\text{ cm}^{-1}$ 付近で得られ、 $\text{SiCH}_3$ に対応するピークは $1250\text{ cm}^{-1}$ 付近で得られる。

#### 【0042】

シリカ系有機被膜5中の有機基含有比は、塗布液の調製に用いるアルコキシシラン化合物の組成によって変わるほか、焼成条件、すなわち焼成時に分解される有機基の量によっても変化するので、原料組成および焼成条件によって制御可能である。

シリカ系有機被膜5の有機基含有比が0.01未満であると、サイドエッチングの防止効果が不十分となるほか、加熱焼成時のクラック発生など無機SOG被膜と同様の問題が生じやすくなる。シリカ系有機被膜5の有機基含有比の値が大きいほど、被膜表面の疎水性が高くなってフッ化水素酸に対する耐性が高くなる、被膜の表面平坦性が良くなる、焼成によって塗膜から被膜へ転化する際の膜の収縮率が小さくなり成膜時のストレスが小さくなる等の利点が見られるので好ましい。シリカ系有機被膜5の有機基含有比は焼成温度が高いほど小さくなる傾向

があり、シリカ系有機被膜 5 の有機基含有比の上限値は、例えば 700℃ で 0.038 程度、600℃ で 0.041 程度である。

#### 【0043】

また、本実施形態のシリカ系有機被膜 5 は、フッ化水素酸に対する優れた耐性を有しており、コンタクトホール 9 内をフッ素含有溶液で洗浄する際の、サイドエッチングの発生が防止される。

従来の有機 SOG 被膜の製法、すなわち空气中で焼成する製法で得られる被膜は、0.5 質量% の濃度のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが 100 オングストローム/分程度より大きいものであった。本発明によれば該エッチングレートを低減させることができ、好ましくは 100 オングストローム/分以下、より好ましくは 60 オングストローム/分 (6 nm/分) 以下のシリカ系有機被膜 5 を得ることが可能である。特に該エッチングレートが 60 オングストローム/分以下であればサイドエッチングをより有効に防止することができる。シリカ系有機被膜 5 の前記エッチングレートは、好ましくは 10 ~ 50 オングストローム/分以下である。

#### 【0044】

ここで、本発明における 0.5 質量% の濃度のフッ化水素酸によるウェットエッチングは 25℃ で行うものとする。また該ウェットエッチングにおけるエッチングレートは、シリカ系有機被膜の被膜表面と、該被膜の基板付近とで大きく変化する傾向があるので、本発明においては、コンタクトホール内のサイドエッチングに最も近い条件とするために、被膜内部のエッチングレートを採用する。

例えば、次のようにしてエッチングレートを算出する。すなわち、まず膜厚 4000 オングストロームの被膜を設け、これを上記濃度のフッ化水素酸に浸漬し、エッチングレートを測定する。膜厚 X1 (オングストローム) の状態から、膜厚が減少して膜厚 X2 (オングストローム) の状態になるまでに要した時間を T (分) とすると、エッチングレート (単位: オングストローム/分) は下記の計算式で求められる。

$$(X1 - X2) / T$$

ただし、本明細書では被膜内部におけるエッチングレートを採用するものとし

、膜厚 3000 オングストロームから膜厚 1500 オングストロームの間の、一部または全部におけるエッチングレートを測定する。すなわち、上記の計算式中、X1 は 3000 オングストローム以下の値、X2 は 1500 オングストローム以上の値であり、 $X1 > X2$  である。

#### 【0045】

シリカ系有機被膜 5 中の有機基含有比が高いほど、被膜表面の疎水性が高くなるため前記エッチングレートは小さくなり、焼成温度が高いほど被膜の緻密性が向上するため前記エッチングレートは小さくなる。前述したように焼成温度が高いほどシリカ系有機被膜 5 の有機基含有比は小さくなる傾向にあるが、耐フッ化水素酸に対する耐性に関しては、被膜中の有機基含有比よりも焼成温度の方が影響が大きい。したがって、前記エッチングレートの下限值は、例えば焼成温度が 700℃で 15 オングストローム／分程度、600℃で 40 オングストローム／分程度である。このことから、焼成温度は 700℃付近（680℃～720℃）がより好ましい。

#### 【0046】

また、本実施形態のシリカ系有機被膜 5 は、酸素濃度が 1000 ppm 以下に低減された状態であれば 750℃程度の高温に曝されても有機基の分解が抑えられて、膜特性の劣化が抑えられるので、加熱温度が 750℃までの高温プロセスに用いることができる。

#### 【0047】

本実施形態のシリカ系有機被膜 5 の製造方法によれば、被処理物 15 上に塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜を焼成して被膜とするので、被処理物 15 の塗布面に微細な凹凸があっても、それらの間を容易に、隙間無く埋め込むことができ、塗膜の表面の平坦性にも優れている。

したがって、本実施形態の製造方法によれば、例えば、中間層に覆われた状態での隣り合う配線パターン間の距離（図 1 中、符号 D で示す）が 0.25  $\mu\text{m}$  程度に微細化された配線パターンであっても、配線間の微小なスペースを良好な被膜でボイド無く埋め込むことができ、埋め込み性および表面平坦性に優れたシリカ系有機被膜 5 が得られる。

また、本実施形態の製造方法によれば、焼成による有機基の分解が抑えられるので、高温プロセスであっても、従来の有機 SOG 被膜と同程度の有機基を含有し、さらに緻密性が高いシリカ系有機被膜が形成されるので、従来の有機 SOG 被膜に比べて優れた耐フッ化水素酸性および脱ガス特性を有するシリカ系有機被膜 5 が得られる。

したがって、従来の有機 SOG 被膜が適用されていなかった高温プロセスにおいても本実施形態のシリカ系有機被膜 5 を好適に用いることができ、従来の無機 SOG 被膜では解決するのが難しかった、サイドエッチングによる配線間の短絡を防止できるので、配線間隔の狭小化にも対応できる。

#### 【0048】

なお、基材の構成は図 1 に示したものに限定されない。

基板 1 としては、シリカ系有機被膜 5 を形成するための焼成温度に耐えうる耐熱性を有するものであればよく、シリコン基板等の半導体基板、金属基板、セラミック基板などを用いることができる。

#### 【0049】

第 1 の配線パターン 2 を構成する材料は、シリカ系有機被膜 5 を形成するための焼成温度に耐えうる耐熱性を有するものであればよく、耐熱温度が 600℃以上の材料が好ましく用いられる。具体例としては、多結晶シリコン等が挙げられる。

本発明のシリカ系有機被膜は、特に、基板 1 上に形成される第 1 の配線パターン 2 における配線間距離 D の最小値が  $0.25\mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.05\sim 0.25\mu\text{m}$  の範囲内である基板上に好適に用いることができる。なお、本明細書において、配線パターンにおける配線間距離は、シリカ系有機被膜を形成する直前の状態、図 1 の例では中間層 3 で覆われた状態での距離とする。

#### 【0050】

本発明において、基板 1 および第 1 の配線パターン 2 以外の層は任意に設けることができるが、特に、第 1 の配線パターン 2 上に CVD 法により中間層 3 が設けられる場合、中間層 3 の表面が平坦にならないので、中間層 3 よりも上層に設ける平坦化膜または層間絶縁膜としてシリカ系有機被膜 5 が好ましく適用される

。中間層 3 を構成する材料は、シリカ系有機被膜 5 を形成するための焼成温度に耐えうる耐熱性を有するものであればよく、耐熱温度が 600℃以上の材料が好ましく用いられる。具体例としては窒化ケイ素等が挙げられる。

#### 【0051】

コンタクトホール 8 内の構成は限定されず、図 1 に示すようにコンタクトホール 8 内に導電性材料を充填すればよい。

コンタクトホール 8 内に充填される導電性材料としては、タングステン等を用いることができる。

#### 【0052】

また、シリカ系有機被膜 5 は埋め込み性および表面平坦性に優れているので、第 1 の配線パターン 2 よりも上層に第 2 の配線パターン 11 を設ける基材において、第 1 の配線パターン 2 と第 2 の配線パターン 11 との間にシリカ系有機被膜 5 を設けることが好適である。これによって第 1 の配線パターン 2 による凹凸が隙間無く埋められて、平坦になった面上に第 2 の配線パターン 11 を形成することができるので、第 2 の配線パターン 11 における断線が防止される。

第 2 の配線パターン 11 を構成する材料は、耐熱温度が 400～500℃であればよく、特に限定されない。一般的に第 2 の配線パターン 11 よりも上側（基板の反対側）は低温プロセスにより形成され、第 2 の配線パターン 11 としては例えば、アルミニウム等の金属材料が好適に用いられる。

#### 【0053】

なお、本発明のシリカ系有機被膜は、図 1 に示す例のように、基板上に形成された微細な配線パターンを覆う平坦化膜として特に好適であるが、平坦化膜に限らず、層間絶縁膜やパッシベーション膜を形成するのにも好適に用いることができる。

#### 【0054】

##### 【実施例】

##### （例 1）

モノメチルトリメトキシシラン 90.67 g（0.67 モル）と、テトラメト

キシシラン 50.67 g (0.33 モル) を、アセトン 46.22 g とイソプロピルアルコール 92.43 g との混合物からなる有機溶剤に溶解させてアルコキシシラン化合物溶液を得た。これに純水 120.0 g (6.7 モル) と硝酸 50.0 マイクロリットルを加えて攪拌した後、室温にて 4 日間静置することにより熟成させて塗布液を得た。該塗布液中の固形分としてオルガノシロキサンオリゴマーが生成しており、該オルガノシロキサンオリゴマーの質量平均分子量は 1500 であった。また該塗布液の  $\text{SiO}_2$  換算の固形分濃度は 15 質量% であった。

得られた塗布液を、膜厚調製のため適当な濃度に希釈した。ガスクロマトグラフィの測定の結果、該塗布液の固形分を除いた溶媒中における水分含有量は 11 質量% であった。当該塗布液を、図 1 に示す構成の被処理物 15 上に、スピンナー法により塗布して、塗膜を形成した。被処理物 15 を構成する基板 1 はシリコン基板であり、多結晶シリコンからなる第 1 の配線パターン 2 の配線間距離  $D$  は  $0.20 \mu\text{m}$  であった。塗布時の条件は回転数 2500 rpm、塗膜の厚さはベアウェハー上で 4400 オングストロームとした。

次いで、形成した塗膜を  $80^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させた後、 $150^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させ、さらに  $200^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させた。

続いて、被処理物 15 上の塗膜を焼成するために、まず加熱炉内に窒素ガスを 5 リットル/分の流量で供給して雰囲気置換を行った。加熱炉内の酸素濃度が 1000 ppm となったところで、前記塗膜付被処理物 15 を加熱炉内に入れて  $700^\circ\text{C}$  に昇温し、窒素ガスを供給しながら、 $700^\circ\text{C}$  で 30 分間焼成することによりシリカ系有機被膜 5 を形成した。

#### 【0055】

このようにして形成されたシリカ系有機被膜 5 によって、中間層 (SiN 膜) 3 における配線間距離  $D$  が  $0.20 \mu\text{m}$  の凹凸はボイド無く埋められており、シリカ系有機被膜 5 にクラック等は発生しておらず、表面は平坦であった。また、配線間距離  $D$  が  $0.05 \mu\text{m}$  の場合も、ボイド、クラックはなく表面は平坦であった。

得られたシリカ系有機被膜 5 中の炭素含有量は下記数式 (2) で算出され、そ

の値は 12.4 原子量%である。

$$\left[ 2C / \{ 2(CH_3SiO_3/2) + SiO_2 \} \right] \times 100 \quad \dots (2)$$

#### 【0056】

図2は、焼成後に得られたシリカ系有機被膜5についての赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

この赤外線吸収スペクトルより、本実施例で得られたシリカ系有機被膜5の有機基含有比を算出したところ0.032であった。

#### 【0057】

また、ベアウェハーに上記と同様にして、シリカ系有機被膜を膜厚4000オングストロームで設け、濃度が0.5質量%のフッ化水素酸に150分間浸漬させて25℃にてウェットエッチングを行った。そのときの膜厚3400～1200オングストローム間のエッチングレートは53オングストローム/分であった。

さらに、得られたシリカ系有機被膜5に、基板1にまで達するコンタクトホールを形成し、該コンタクトホール内を濃度が0.5質量%のフッ化水素酸で満たした。10分経過後にコンタクトホールの断面を観察したところ、コンタクトホールの底部でもサイドエッチングは生じていなかった。

#### 【0058】

(例2)

例1において、モノメチルトリメトキシシランの量を102.15g(0.75モル)に、テトラメトキシシランの量を38.05g(0.25モル)に、アセトンを47.60gに、イソプロピルアルコールを95.20gに、さらに水を117.0g(6.5モル)に変えた以外は、例1と同様にして質量平均分子量1600のオルガノシロキサンをSiO<sub>2</sub>換算で15質量%含む塗布液を得た。

得られた塗布液を、膜厚調製のため適当な濃度に希釈した。ガスクロマトグラフィの測定の結果、該塗布液の固形分を除いた溶媒中における水分含有量は10質量%であった。

次いで、膜厚を4200オングストロームに変えた以外は、例1と同様にして、評価したところ、中間層(SiN膜)3における配線間距離0.20μmの凹



凸はボイドなく埋められており、シリカ系有機被膜 5 にクラック等は発生しておらず、表面は平坦であった。また、配線間距離が  $0.05\ \mu\text{m}$  の場合もボイド、クラックはなく表面は平坦であった。

得られたシリカ系有機被膜 5 の炭素含有量は下記数式(3)で算出され、その値は 13.8 原子量%である。

$$\left[ 3C / \{ 3(\text{CH}_3\text{SiO}_3/2) + \text{SiO}_2 \} \right] \times 100 \quad \cdots (3)$$

また、焼成後に得られたシリカ系有機被膜 5 についての赤外吸収スペクトル（図示しない）から、有機基含有比を算出したところ、0.038 であった。

また、例 1 と同様にして、0.5 質量%のフッ化水素酸に 210 分間浸漬させて  $25^\circ\text{C}$  にてウェットエッチングを行った。そのときの膜厚  $3500 \sim 1100$  オングストローム間の部分におけるエッチングレートは  $40$  オングストローム/分であった。

さらに例 1 と同様にコンタクトホール内のサイドエッチングを観察したところ、サイドエッチングは生じていなかった。

#### 【0059】

(例 3)

例 1 において、焼成温度を  $400^\circ\text{C}$  に変えた以外は、例 1 と同様におこなったところ、シリカ系有機被膜が形成されていた。

また、焼成後に得られたシリカ系有機被膜についての赤外吸収スペクトル（図示しない）から、有機基含有比を算出したところ、0.02 であった。

また、例 1 と同様にして、0.5 質量%のフッ化水素酸に対するエッチングレートを求めたところ、 $110$  オングストローム/分であった。

#### 【0060】

(例 4)

例 1 において、塗布液をハイドロジェンシルセスキオキサン ( $\text{HSQ}$ ) からなる無機 SOG に変え、焼成条件を大気中  $800^\circ\text{C}$  で 30 分間に変えた以外は、例 1 と同様にして、評価したところ、中間層 ( $\text{SiN}$  膜) 3 における配線間距離  $0.20\ \mu\text{m}$  の凹凸はボイドがなく、クラックもなく平坦化されていた。

また、例 1 と同様にして、0.5 質量%のフッ化水素酸に対するエッチングレ

ートを求めたところ、70オングストローム/分であった。

さらに例1と同様にコンタクトホール内のサイドエッチングを観察したところ、サイドエッチングが生じていた。

#### 【0061】

(例5)

例1において、焼成条件を、窒素ガスを供給せず大気中(酸素濃度1000ppm超)に変えた以外は、例1と同様におこなったところ、焼成時に有機基が分解しシリカ系有機膜は形成されなかった。

従って、焼成後に得られた被膜についての赤外吸収スペクトル(図示しない)から、有機基含有比を算出したところ、0であった。

また、例1と同様にして、評価したところ、中間層(SiN膜)3における配線間距離0.20 $\mu$ mの凹凸はボイドは発生しないが、クラックが発生していた。

また、例1と同様にして、0.5質量%のフッ化水素酸に対するエッチングレートを求めたところ、150オングストローム/分であった。

さらに例1と同様にコンタクトホール内のサイドエッチングを観察したところ、サイドエッチングが生じていた。

#### 【0062】

(昇温脱離分光分析試験)

例1および例3において、焼成後に得られたシリカ系有機被膜5を昇温脱離分光法(TDS)により分析した。その結果を図3、4に示す。図3は例1で得られた被膜、図4は例3で得られた被膜についての結果である。

図3、4において、aはCH<sub>3</sub>、bはH<sub>2</sub>O、cはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>またはCO、およびdはCO<sub>2</sub>のそれぞれのガスに対応するグラフである。

これらのグラフの結果より、例1で得られた被膜は例3で得られた被膜に比べて、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスが少ないことが認められた。特に例1で得られた被膜は、700℃程度までは脱ガスがほとんど生じず、700～800℃でも脱ガスは少なかった。

#### 【0063】

**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明のシリカ系有機被膜の製造方法によれば、高温プロセスに適用可能なシリカ系有機被膜を得ることができる。また、該シリカ系有機被膜は埋め込み性および表面平坦性に優れ、脱ガスも低減させることができる。さらに、フッ化水素酸に対する耐性を向上させてサイドエッチングの発生防止を達成することも可能である。

本発明のシリカ系有機被膜は、基板上に形成された微細な配線パターンを覆う平坦化膜として特に好適であり、低温プロセス、および従来の有機 SOG 被膜が適用されなかった高温プロセスに適用可能である。したがって、本発明によれば、基板上に、耐熱温度 6 0 0 ℃ 以上の第 1 の配線パターンが設けられ、該第 1 の配線パターンが本発明のシリカ系有機被膜で覆われた基材を得ることができる。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 本発明に係る基材の一実施形態における主要部分の断面図である。

【図 2】 本発明に係るシリカ系有機被膜の赤外線吸収スペクトルの例を示すグラフである。

【図 3】 例 1 で得られたシリカ系有機被膜を昇温脱離分光法により分析した結果を示すグラフである。

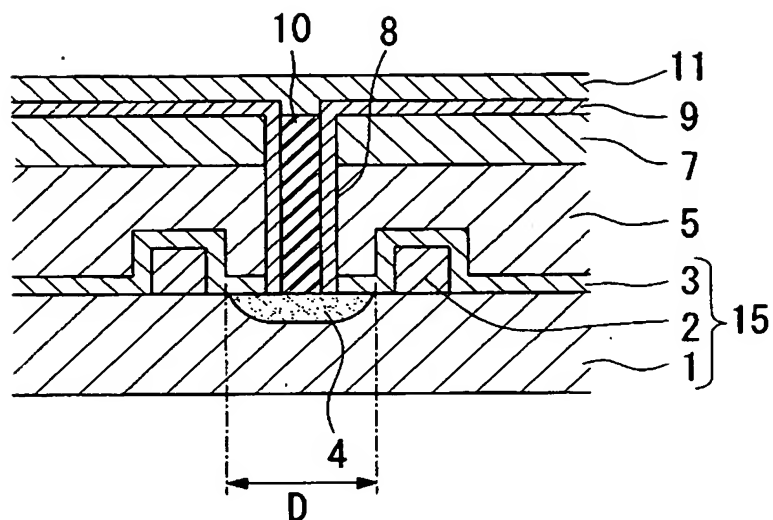
【図 4】 例 3 で得られたシリカ系有機被膜を昇温脱離分光法により分析した結果を示すグラフである。

**【符号の説明】**

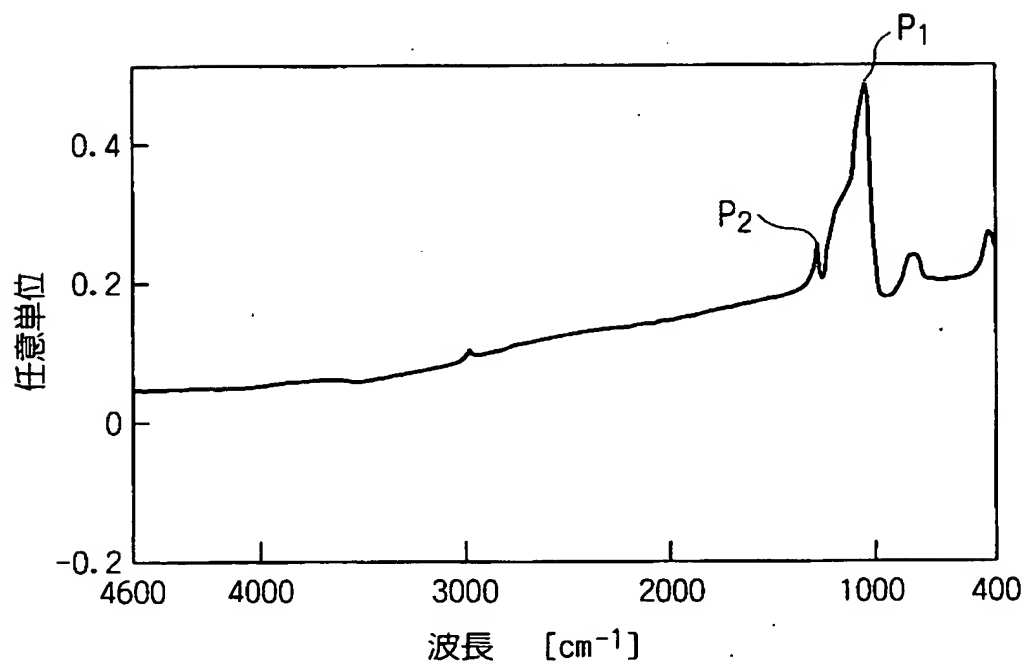
- 1 … 基板、2 … 第 1 の配線パターン、3 … 中間層、5 … シリカ系有機被膜、
- 8 … コンタクトホール、1 0 … W-プラグ（導電性材料）、
- 1 1 … 第 2 の配線パターン。

【書類名】 図面

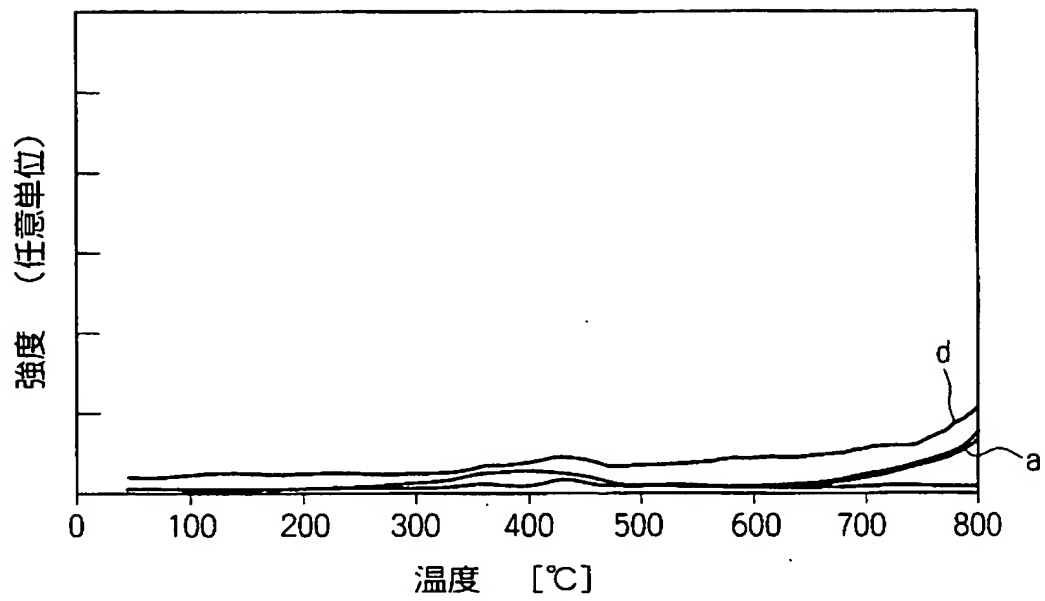
【図 1】



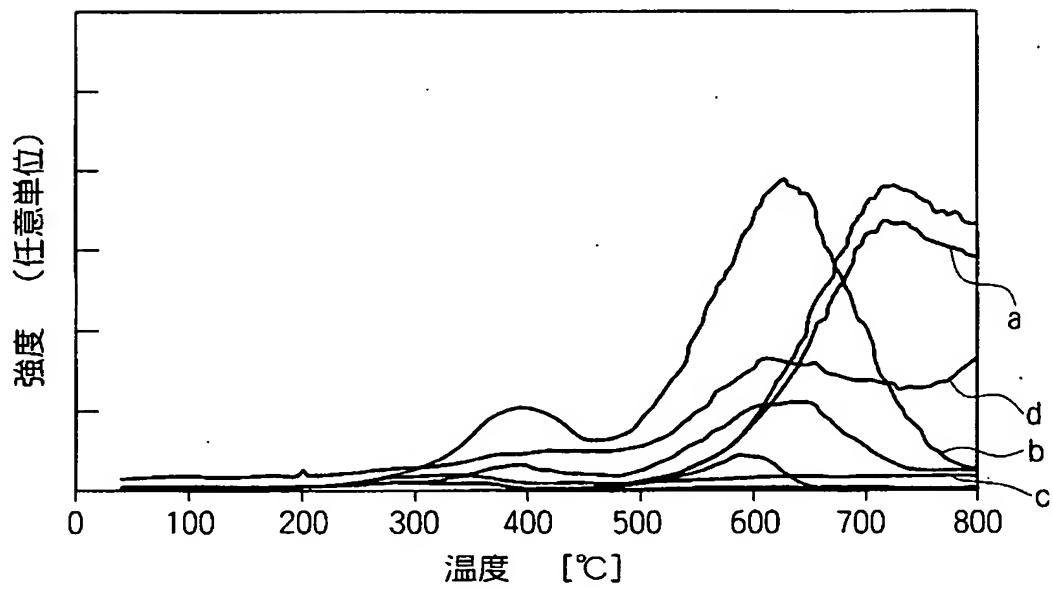
【図 2】



【図 3】



【図 4】



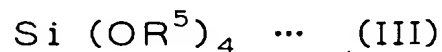
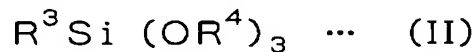
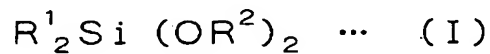
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温プロセスに適用可能であり、配線間の微小なスペースを隙間無く埋め込むことができ、サイドエッチングの発生を防止することができるとともに、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスが少ない被膜を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される化合物および一般式 (II) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物を、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を酸素濃度 1000 ppm 以下の雰囲気中で焼成してシリカ系有機被膜を形成する。または該第 1 のアルコキシシラン化合物と、下記一般式 (III) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 2 のアルコキシシラン化合物とを併用してもよい。

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

【選択図】 なし